

MODIFIKASI BIOPLASTIK BERBASIS PATI-POLIVINIL ALKOHOL (PVA) DENGAN *CROSS-LINKING AGENT* ASAM SITRAT DAN PEMPLASTIS GLISEROL

Herlili Peronika¹⁾, Bahruddin²⁾, Irdoni²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia
Laboratorium Teknologi Bahan Alam dan Mineral

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas KM 12,5 Simpang Baru, Panam,
Pekanbaru, 28293

Email: herlili.peronika@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Bioplastic characteristics are influenced by various parameters, including levels of cross linking agents (such as citric acid) and plasticizers (such as glycerol). The research was to study the effect of citric acid and glycerol levels on mechanical properties, cross linking (characterized by ester groups), and biodegradation of bioplastics based starch-polyvinyl alcohol (PVA). Bioplastic manufacturing is done by mixing sago starch -PVA (1: 3), glycerol (10, 15, 20% w/w) and citric acid (2.5; 5; 7.5% w/w) at 90°C for 45°C minutes, optimization of process conditions is determined by response surface methodology (RSM). The parameters tested include tensile strength test, elongation, and biodegradation. The most significant factor affecting all responses was the level of citric acid and glycerol. The optimum process conditions were obtained at 7.5% w / citric acid content and glycerol 19.63% w / w with a tensile strength response of 21 MPa, elongation 566.6%, and 55.63% biodegradation.

Keywords: *bioplastics, citric acid, glycerol, polyvinyl alcohol, RSM, sago starch*

1. Pendahuluan

Penggunaan plastik sebagai bahan pengemas menghadapi berbagai persoalan lingkungan, yaitu sulitnya didaur ulang, dan tidak dapat diuraikan secara alami oleh mikroba di dalam tanah, sehingga terjadi penumpukan sampah plastik yang menyebabkan pencemaran dan kerusakan lingkungan. Seperti diketahui, plastik konvensional butuh 500 – 1000 tahun untuk terurai dalam tanah. Sulitnya penguraian ini membuat sampah plastik semakin menumpuk dan menyebabkan pencemaran dan kerusakan lingkungan (Sinaga dkk., 2014). Salah satu usaha untuk mengurangi masalah sampah plastik yaitu dengan membuat plastik yang dapat didegradasi atau dikenal dengan plastik *biodegradable*. Plastik *biodegradable* atau bioplastik adalah plastik yang dapat digunakan layaknya seperti plastik konvensional, namun akan hancur terurai oleh aktivitas mikroorganisme setelah habis terpakai dan dibuang ke lingkungan (Agung,

2017). Salah satu sumber bahan baku yang menghasilkan bioplastik adalah pati. Jenis pati yang dapat digunakan sebagai bahan baku plastik *biodegradable* di antaranya pati umbi porang, pati biji durian dan pati dari kulit ubi kayu serta sago (Kamsiati, 2017).

Film berbahan pati dan pektin memiliki elastisitas tinggi, tetapi bersifat rapuh sehingga mudah patah dan hidrofilik (sangat sensitif terhadap air). Karakter tersebut menyebabkan masalah apabila akan digunakan sebagai pengemas (Karouw dkk, 2017). Untuk memperbaiki sifat tersebut, maka diperlukan adanya modifikasi pati maupun penambahan *filler* dan *plasticizer*, sehingga bioplastik yang dihasilkan memenuhi standar kualitas bioplastik.

Penelitian mengenai pembuatan bioplastik telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya yaitu, Reddy dan Yang., (2010) telah melakukan penelitian *cross-linking* asam sitrat pada *starch films*, dalam penelitian tersebut variabel yang digunakan 0,03 gr pati

jagung, gliserol 0%, 15%, 20%, dan 30% (w/w), asam sitrat 0,5%, 1,5%, 2,5%, 5%, 10%, 15% (w/w), natrium hipofosfit 50% (w/w dari asam sitrat). Hasil terbaik penelitian tersebut dilihat pada hasil uji *tensile strength* ketika penambahan 15% gliserol dan 5% asam sitrat sebesar 24 MPa serta hasil uji FTIR menunjukkan bahwa adanya reaksi *cross-linking* ketika penambahan 5% asam sitrat yang terbaca pada *peak* 1724 cm^{-1} .

Shi dkk (2008) juga melakukan penelitian Efek asam sitrat pada sifat struktural dan sitotoksitas film polivinil alkohol/pati. Dengan jumlah PVA:Pati adalah 3:1 dan 20% gliserol dari berat kering PVA:Pati. Penambahan asam sitrat dilakukan dari 0%-30% dari berat kering PVA:Pati. Sehingga diperoleh hasil terbaik pada penambahan 5% Asam sitrat dengan nilai *tensile strength* 48 MPa.

Sanyang dkk (2015) telah melakukan penelitian pengaruh jenis *plasticizer* dan konsentrasinya terhadap sifat tarik dan termal dari film *biodegradable* berbasis pati aren (arenga pinnata). *Plasticizer* yang digunakan yaitu gliserol, sorbitol, dan gliserol-sorbitol (1:1) yang akan ditambahkan ke dalam pati aren dengan jumlah (0, 15, 30 dan 45% b/b pati). Penambahan sorbitol 15% memberikan nilai terbaik uji *tensile strength* yaitu 28,35 MPa, sedangkan penambahan gliserol 30% b/b pati memberikan nilai terbaik pada uji elongasi yaitu 61,63% diikuti dengan sorbitol 45% b/b pati yaitu 50%.

Secara umum, penelitian sebelumnya bertujuan untuk memperbaiki sifat mekanik, morfologi dan biodegradabilitas bioplastik dengan memvariasikan komposisi agen *cross linking* (asam sitrat) dan *plasticizer*. Hasil karakteristik tidak konsisten seiring dengan perbedaan jenis dan komposisi bahan baku yang digunakan. Sehingga hal ini menjadi variabel perhatian utama peneliti untuk menutupi kekurangan bioplastik yang dihasilkan.

2. Metodologi Penelitian

Bahan Baku

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini yaitu pati sagu (selat panjang, Kepulauan Meranti Riau), polivinil alkohol,

asam sitrat 98%, gliserol dan pelarut aquades (PT. Brata Chemical).

Penyaringan Pati Sagu

Penyaringan pati sagu bertujuan untuk membersihkan pati sagu dari pengotornya, yaitu dengan menggunakan ayakan. Pati sagu diletakkan didalam ayakan lalu ditampung dengan wadah untuk mendapatkan pati sagu yang bersih dari pengotor.

Pembuatan Bioplastik dan Pengujian

Sebanyak 200 ml aquades ke dalam reaktor, kemudian dipanaskan hingga suhu 90°C . lalu 10 gram pati sagu dicampurkan perlahan, lalu diaduk menggunakan *mechanical stirrer* diatas *hot plate* lalu ditambahkan 30 gr PVA dan diaduk dengan perlakuan yang sama, kemudian ditambahkan gliserol sesuai percobaan. Campuran tersebut diaduk selama 45 menit. Setelah itu, larutan asam sitrat ditambahkan kedalam campuran dan dilakukan pangadukan dengan *mechanical stirrer* pada suhu selama 10 menit. Selanjutnya, larutan homogen tersebut dituangkan kedalam cetakan kaca. Kemudian, film disimpan pada suhu ruang lebih kurang 3 x 24 jam hingga terbentuk *film* bioplastik. Lalu plastik dipisahkan dari cetakan dan dilakukan pengujian karakterisasi bioplastik (Shi dkk, 2008). Uji karakterisasi bioplastik yang akan dilakukan adalah sifat mekanik (ASTM D882), biodegradasi (*Soil burial test*), *water uptake* dan FTIR.

Rancangan Percobaan

Data yang diperoleh dari penelitian ini akan diproses menggunakan metode RSM dengan model *Central Composite Design* (CCD) dengan menggunakan *software Design Expert v11.0.0*. RSM merupakan teknik statistik dan matematik yang digunakan untuk pengembangan, perbaikan, dan optimasi proses dengan cara memperkirakan hubungan antara variabel bebas dengan respon yang diamati sehingga diperoleh informasi optimum variabel-variabel bebas yang mempengaruhi respon (Montgomery, 2013). CCD adalah rancangan percobaan berbasis desain faktorial, yang dapat mengestimasi model kuadratik untuk

setiap respon. Berikut merupakan tempuhan rancangan percobaan.

Tabel 1. Tempuhan Rancangan Pecobaan

Std	Run	Natural Variables		Coded Variabls	
		ξ_1	ξ_2	x_1	x_2
1	4	2,5	10	-1	-1
2	6	7,5	10	1	-1
3	8	2,5	20	-1	1
4	5	7,5	20	1	1
5	2	1,46	15	$-\alpha$	0
6	3	8,54	15	α	0
7	11	5	7,93	0	$-\alpha$
8	12	5	22	0	α
9	10	5	15	0	0
10	9	5	15	0	0
11	7	5	15	0	0
12	1	5	15	0	0
13	13	5	15	0	0

Keterangan:

- ξ_1 (% b/b) = Kadar CMC
- ξ_2 (% b/b) = Kadar *plasticizer* gliserol

3. Hasil dan Pembahasan

Hasil Karakteristik Bioplastik

Bioplastik yang telah dihasilkan lalu diuji sifat mekanik, biodegradasi dan cross-linking (gugus ester) sesuai standar, hasil yang didapat ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Analisa Respon

Std	Responses		
	Y_1	Y_2	Y_3
1	17,44	319,62	100
2	19,56	329,23	15,63
3	15,85	527,31	100
4	21,04	609,09	59,93
5	16,9	374,23	100
6	22,77	433,85	12,46
7	16,24	295,96	20,11
8	19,08	571,15	71,43
9	29,99	537,69	29,32
10	18,92	492,69	25,11
11	17,11	451,54	27,26
12	21,55	538,46	29,26
13	19,97	525,38	26,89

Keterangan:

- Y_1 (MPa) = Respon Kuat Tarik

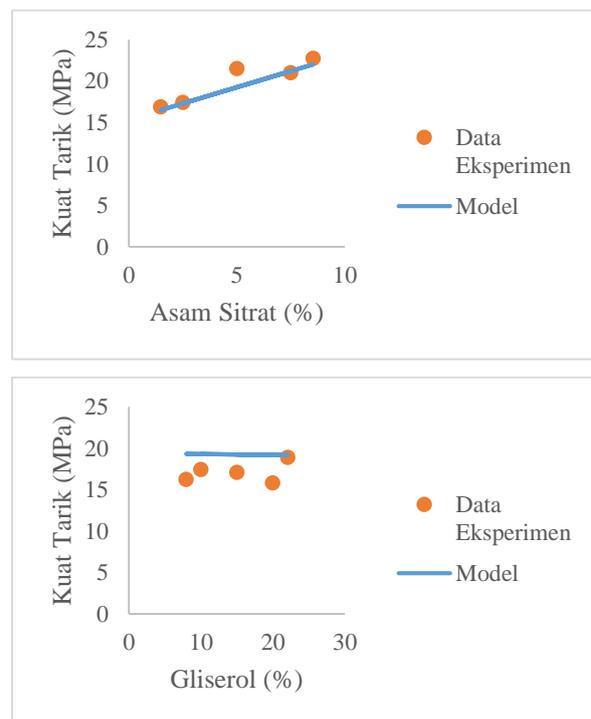
- Y_2 (%) = Respon Elongasi
- Y_3 (%) = Respon Biodegradasi

Kuat Tarik

Hasil analisis RSM menunjukkan pengaruh variabel proses terhadap respon kuat tarik bioplastik. Pengaruh tersebut dapat dilihat dari koefisien persamaan linear dari model kuat tarik yang dituliskan pada persamaan 1. Berdasarkan persamaan dan ANOVA, variabel kadar asam sitrat memiliki pengaruh paling besar terhadap respon kuat tarik, diikuti oleh pengaruh kadar gliserol. Kondisi ini dapat dituliskan ke dalam perbandingan $x_1 > x_2$.

$$Y_1 = 15,46240 + 0,78143x_1 - 0,00858x_2 \dots (1)$$

Persamaan 1 diplot dalam grafik perbandingan model dengan hasil percobaan yang didapat pada Gambar 1.



Gambar 1. Perbandingan nilai kuat tarik hasil perhitungan model dengan kuat tarik hasil percobaan

Berdasarkan data respon yang didapat dan hasil analisis ANOVA, menunjukkan bahwa sifat mekanik kuat tarik bioplastik yang dihasilkan mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya kadar asam sitrat. Hal ini terjadi karena interaksi antara asam sitrat dengan pati dapat meningkatkan pertahanan

terhadap air dengan cara mengurangi gugus hidroksil dari pati. Gugus karboksilat dari asam sitrat dapat membentuk ikatan kuat dengan gugus hidroksil dari pati, sehingga mencegah rekristalisasi dan retrogradasi (Larasati, 2018). Banyaknya ikatan hidrogen menyebabkan bioplastik semakin kuat dan sulit untuk diputus, karena dibutuhkan energi yang besar untuk memutuskan ikatan tersebut. Pada batasan tertentu penambahan asam sitrat akan menurunkan nilai kuat tarik karena sisa asam sitrat pada larutan edible film dapat mengurangi interaksi antarmolekul pati dan dapat berperan sebagai *plasticizer* (Ghanzarbadeh dkk, 2010). Hal ini dikarenakan apabila kadar asam sitrat terlalu banyak atau >10% b/b maka asam sitrat bertindak sebagai *plasticizer* dimana akan menurunkan kuat tarik bioplastik dan meningkatkan elongasi bioplastik (Hardjono dkk, 2016)

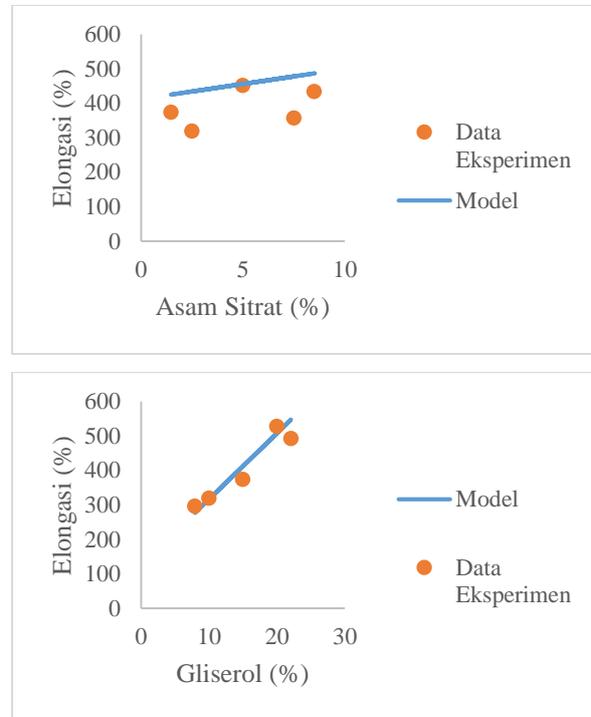
Sedangkan penambahan gliserol menyebabkan *film* yang kaku menjadi lebih fleksibel (Tongdesoontorn dkk, 2011). Gliserol menyisip ke dalam struktur pati dan menyebabkan ikatan hidrogen internal pati berkurang (Bourtoom, 2008). Adanya molekul gliserol ini akan mengganggu mobilitas kekompakan pati dan meningkatkan mobilitas polimer. Menurut Coniwanti dkk (2014), penambahan gliserol sebagai *plasticizer* molekul-molekul di dalam larutan tersebut terletak diantara rantai ikatan biopolimer dan dapat berinteraksi dengan membentuk ikatan hidrogen dalam rantai ikatan antara polimer sehingga menyebabkan interaksi antar molekul biopolimer menjadi semakin berkurang.

Elongasi

Hasil analisis variabel RSM menunjukkan pengaruh variabel proses terhadap respon elongasi bioplastik. Pengaruh tersebut dapat dilihat dari koefisien persamaan linear dari model elongasi yang dituliskan pada persamaan 2. Berdasarkan persamaan dan ANOVA, variabel kadar *plasticizer* gliserol memiliki pengaruh paling besar terhadap respon elongasi, diikuti oleh pengaruh kadar asam sitrat. Kondisi ini dapat dituliskan ke dalam perbandingan $x_2 > x_1$.

$$Y_2 = 124,90595 + 8,78552x_1 + 19,14292x_2 \dots (2)$$

Persamaan 2 diplot dalam grafik perbandingan model dengan hasil percobaan yang didapat pada Gambar 2.



Gambar 2. Perbandingan nilai elongasi hasil perhitungan model dengan elongasi hasil percobaan

Berdasarkan data respon yang didapat dan hasil analisis ANOVA, semakin banyak kadar asam sitrat yang digunakan, maka persen elongasi akan menurun. Hal ini disebabkan oleh semakin menurunnya jarak ikatan intermolekulernya akibat terjadi cross-linking (Reddy dan Yang, 2010).

Elongasi meningkat seiring dengan bertambahnya gliserol dalam bioplastik. Molekul *plasticizer* akan mengganggu kekompakan pati, menurunkan interaksi intermolekuler dan meningkatkan mobilitas polimer, sehingga dengan adanya air dan *plasticizer*, ikatan hidrogen tersebut dapat diputuskan. Selanjutnya mengakibatkan peningkatan elongasi dan penurunan kuat tarik seiring dengan peningkatan konsentrasi *plasticizer* (Sirait, 2015). Menurut Hidayat dkk (2013), penambahan *plasticizer* gliserol menyebabkan gaya intermolekul antara rantai

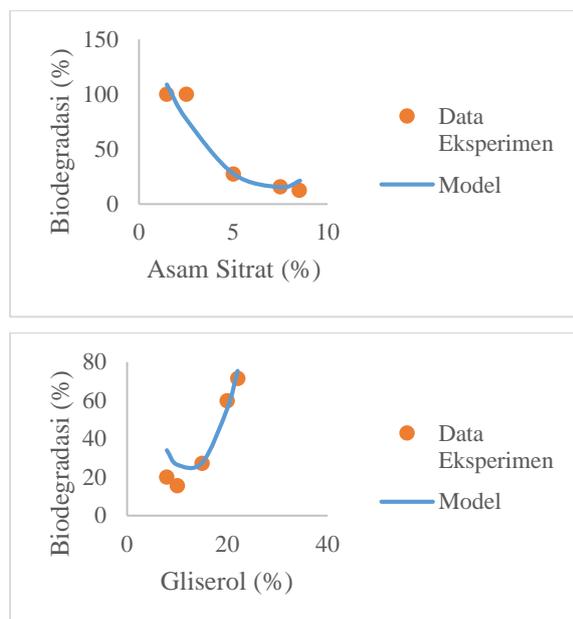
polimer yang berdekatan melemah dan meningkatkan ruang kosong sehingga sifat kelenturan dan fleksibilitas bioplastik semakin tinggi.

Biodegradabilitas

Hasil analisis RSM menunjukkan pengaruh variabel proses terhadap respon biodegradasi bioplastik. Pengaruh tersebut dapat dilihat dari koefisien persamaan kuadrat dari model biodegradasi yang dituliskan pada persamaan 3. Berdasarkan persamaan tersebut variabel kadar asam sitrat memiliki pengaruh paling besar terhadap respon biodegradasi, diikuti oleh pengaruh jumlah gliserol. Kondisi ini dapat dituliskan ke dalam perbandingan $x_1 > x_2$.

$$Y_5 = 227,99 - 41,426 x_1 - 9,275 x_2 + 0,532 x_1 x_2 + 2,34 x_1^2 + 0,286 x_2^2 \dots (3)$$

Persamaan 3 diplot dalam grafik perbandingan model dengan hasil percobaan yang didapat pada Gambar 5.



Gambar 3. Perbandingan nilai biodegradasi hasil perhitungan model dengan biodegradasi hasil percobaan

Berdasarkan data respon yang didapat dan hasil analisis ANOVA, bioplastik mengalami penurunan degradasi dengan bertambahnya jumlah kadar asam sitrat yang ditambahkan. Hal ini terjadi karena ikatan antara gugus karboksil asam sitrat dengan gugus hidroksil pada pati menyebabkan berkurangnya gugus

hidroksil pati sehingga ketahanan bioplastik terhadap air (*water resistibility*) meningkat (Ghanbarzadeh dkk, 2010). Peningkatan *water resistibility* menyebabkan air yang terdapat didalam tanah tidak dapat berinteraksi dengan pati sehingga degradasi berjalan lebih lambat. Kenaikan biodegradasi bertambah dengan bertambahnya kadar *plasticizer*, semakin meningkatnya kadar *plasticizer* gliserol maka semakin besar nilai biodegradasi sehingga bioplastik mudah terurai. Hal ini disebabkan karena pengaruh dari gliserol yang mempercepat waktu degradasi dan penurunan berat sampel. Gliserol menyerap air yang terkandung di dalam tanah. Hal itu mempengaruhi proses degradasi dari film plastik. Pernyataan ini sesuai dengan yang disampaikan oleh Hendri (2017). Gugus hidroksil (OH) yang terdapat pada gliserol bersifat mudah menyerap air (hidrofilik), sehingga pemutusan ikatan matriks lebih mudah terjadi. Bioplastik dengan gugus fungsi C=O dan COOH mengindikasikan adanya kemampuan mudah terurai dimana masing-masing gugus fungsi OH, CO karbonil dan COOH ester bersifat hidrofil sehingga mikroorganisme dapat memasuki matriks bioplastik tersebut.

4. Kesimpulan

Semakin besar jumlah asam sitrat yang digunakan, maka semakin tinggi nilai kuat tarik, dan *modulus young*, namun nilai elongasi akan semakin rendah. Sedangkan semakin besar jumlah *plasticizer* gliserol yang digunakan, maka nilai elongasi akan semakin meningkat, namun nilai kuat tarik dan modulus young semakin rendah. Adapun penambahan kadar asam sitrat menghasilkan nilai *water uptake* dan biodegradasi yang menurun.

Kondisi optimum asam sitrat dan gliserol yang diperoleh pada penelitian ini masing-masing 7,5% dan 19,63% dengan nilai kuat tarik 21 MPa, elongasi 566,6%, modulus young 3,69 MPa, water uptake 82,95% dan biodegradasi 55,63%. Nilai kuat tarik dan elongasi bioplastik yang dihasilkan telah memenuhi standar nasional indonesia (SNI).

Daftar Pustaka

- Bourtoom, T., 2008. Edible films and coatings: characteristics and properties. *International Food Research Journal*, 15(3), pp.237-248.
- Dachriyanus. 2004. Analisis struktur senyawa organik secara spektroskopi, lembaga pengembangan teknologi indormasi dan komunikasi, Universitas Andalas.
- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. and Entezami, A.A., 2010. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovative food science & emerging technologies*, 11(4), pp.697-702.
- Hardjono, H., Permatasari, D.A. and Sari, V.A., 2016. Pengaruh penambahan asam sitrat terhadap karakteristik film plastik biodegradable dari pati kulit pisang kepok (*Musa acuminata balbisiana colla*). *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*, 5(1), pp.22-28.
- Hendri, Z. O. 2017. Pengaruh kadar filler mikrokristalin selulosa dan plasticizer gliserol terhadap sifat dan morfologi bioplastik berbasis pati sagu. *Skripsi*. Universitas Riau.
- Kamsiati, E., Herawati, H. and Purwani, E.Y., 2017. Potensi pengembangan plastik *biodegradable* berbasis pati sagu dan ubikayu di indonesia. *Jurnal Penelitian Dan Pengembangan Pertanian*, 36(2), pp.67-76.
- Karouw, S., Suparno, P., Kapuallo, L.M. and Wungkana, J., 2017. Karakteristik *biodegradable film* pati sagu dengan penambahan gliserol , CMC, kalium sorbat dan minyak kelapa. Balai Penelitian Tanaman Palma. Manado.
- Larasati, D.A., Yuliasih, I. and Sunarti, T.C., 2018. Desain proses pembuatan coating film berbasis pati sagu (*Metroxylon sp.*) Ikat silang asam sitrat. *Journal of Agroindustrial Technology*, 27(3).
- Montgomery, D.C., 2013, *Design and Analysis of Experiments*, 8th Edition, John Wiley & Sons Inc, New York
- Bourtoom, T. (2008). Edible Film and Coatings: Charateristics and Properties, *int. Food Res. J.*, 15(3), pp.1-12.
- Reddy, N. and Yang, Y., 2010. Citric acid cross-linking of starch films. *Food chemistry*, 118(3), pp.702-711.
- Sanyang, M.L., Sapuan, S.M., Jawaid, M., Ishak, M.R. and Sahari, J., 2016. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch for food packaging. *Journal of food science and technology*, 53(1), pp.326-336.
- Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., Zhang, L. and Tian, W., 2008. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate polymers*, 74(4), pp.763-770.
- Sinaga, R.F., Ginting, G.M., Ginting, M.H.S. and Hasibuan, R., 2014. Pengaruh Penambahan Gliserol terhadap Sifat Kekuatan Tarik Dan Pemanjangan Saat Putus Bioplastik Dari Pati Umbi Talas. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 3(2), pp.19-24.
- Sirait., Toni, P., 2015. Pengaruh penambahan kitosan terhadap karakteristik bioplastik dari pati talas dengan menggunakan plasticizer gliserol. *Skripsi*. Fakultas Teknik, Universitas Sumatera Utara: Medan.